

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.49 + 541.124/128

О НЕКОТОРЫХ ТИПАХ РЕАКЦИЙ КООРДИНИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ И ФАКТОРАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА ИЗМЕНЕНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *

Ю. Н. Кукушкин

Рассмотрено влияние на реакционную способность координированных лигандов (главным образом аэто содержащих) следующих факторов: 1) природы иона металла; 2) смещения электронов лиганда к центральному атому; 3) изменения устойчивости комплексов — продуктов реакции по сравнению с исходными комплексами; 4) влияния заряда комплексного иона; 5) влияния π-дативной связи одного лиганда с центральным атомом на реакционную способность другого лиганда в том же самом комплексе; 6) стабилизации одной из таутомерных форм лиганда в результате комплексообразования с ионами металлов; 7) стабилизации комплексообразованием депротонированной формы лиганда.

Рассмотрены примеры маскировки отдельных функциональных групп комплексообразованием и проявления лиганда новых химических свойств в результате координации. Показано, что в ряде случаев ион металла можно рассматривать как матрицу, на которой происходит синтез органической молекулы. Обсуждаются реакции «внедрения» в связь метал—лиганд.

Библиография — 93 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	362
II. Изменение кислотно-основных свойств лигандов под влиянием иона металла	362
III. Изменение реакционной способности в результате смещения электронов лиганда к центральному атому	363
IV. Влияние заряда комплексного иона на реакционную способность координированного лиганда	368
V. Влияние π-дативной связи одного лиганда с центральным атомом на реакционную способность другого лиганда в том же самом комплексе	369
VI. Стабилизация одной из таутомерных форм лиганда в результате комплексообразования с ионами металлов	369
VII. Стабилизирование комплексообразованием депротонированной формы лиганда	371
VIII. Устранение характерных свойств лигандов в результате координации и использование этого явления для маскировки отдельных функциональных групп	372
IX. Проявление лиганда новых химических свойств в результате координации	373
X. Изменение реакционной способности координированных оснований Шиффа	373
XI. Ион металла как матрица, на которой происходит синтез органической молекулы	375
XII. Реакции «внедрения» в связь металл—лиганд	376

* Статья написана на основе доклада, сделанного на симпозиуме «Свойства органических лигандов в комплексах с металлами», Зеленогорск (Ленинград), декабрь 1968 г.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы химики различных стран уделяют все больше внимания изучению химического поведения молекул или ионов во внутренней сфере комплексных соединений различных металлов; опубликованы обзоры¹⁻⁵ и сборник статей⁶. Основной целью изучения реакционной способности координированных лигандов является разработка теории гомогенного катализа при участии комплексных соединений металлов. В нашей стране недавно вышел сборник⁷, материалы которого также имеют прямое отношение к данному вопросу.

Цель настоящей статьи заключалась не в изложении всего фактического материала, имеющегося в литературе. На конкретных примерах автор стремился выявить факторы, оказывающие влияние на реакционную способность лигандов, главным образом азотсодержащих.

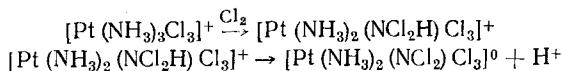
II. ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЛИГАНДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНА МЕТАЛЛА

Одним из первых химиков, которые подняли вопрос об изменении свойств лигандов при их входлении в комплекс с ионами металлов, был А. А. Гринберг. Еще в 1927 г. он сделал доклад «Об изменении реактивности комплексно-связанных молекул».

Теперь никого не удивляет, что аммиак, войдя в комплекс, «потерял» основные свойства и стал проявлять кислотные. Теория кислотно-основных свойств комплексных соединений в значительной степени разработана Гринбергом⁸. Она хорошо известна, и нет необходимости останавливаться на ней.

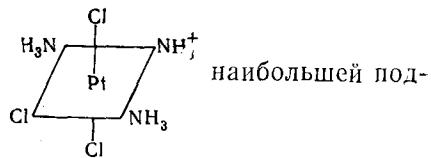
Влияние различной подвижности протонов при атоме азота на некоторые реакции координированного аммиака может быть показано на примерах его взаимодействия с хлором.

Установлено, что молекула аммиака во внутренней сфере комплексных соединений Pt^{IV} способна превращаться в дихлорамин⁹:



Атом водорода в дихлорамине настолько лабилен, что в твердую фазу обычно выделяются комплексные соединения с дихлорамидной группой NCl₂⁻.

Из трех молекул аммиака в ионе



вижностью обладает молекула на координате Cl—Pt—NH₃. Именно она и подвергается превращению в дихлорамин. На большом числе примеров показано^{10, 11}, что при наличии нескольких координированных молекул в хлорамины (или бромамины) прежде всего превращаются молекулы, обладающие наибольшей подвижностью протонов.

Выявление взаимосвязи кислотных свойств комплексных соединений со способностью аминов превращаться в хлорамины позволило предсказать^{12, 13} возможность получения хлораминных соединений для комплексных аминатов палладия (IV), золота (III) и некоторых других. Хлораминное соединение палладия получили Бабаева и Хананова¹⁴, а соединение золота — Кукушкин и Зорина¹⁵.

В совместной работе с Гринбергом¹⁶ было показано, что в комплексных соединениях Pt^{IV} атомы водорода молекул аммиака могут быть замещены на серебро, а в работах с Рабиновичем и Голосеевой^{17, 18} установлено, что подобное замещение может быть произведено и на таллий. В этих же работах^{17, 18} было показано, что с усилением кислотных свойств аммиакатов уменьшается прочность как серебряных, так и таллиевых производных. Для таллиевых производных наблюдается нивелирование констант нестойкости, но общая тенденция к изменению устойчивости остается.

ТАБЛИЦА 1

Константы кислотной диссоциации аминатов Pt^{IV} и константы нестойкости их серебряных и таллиевых солей

Комплекс типа	K_{H+}^*	K_{Ag+}	K_{Tl+}
[Pt(NH ₃) ₃ (NH ₂ M)Cl ₂] ²⁺	$6,0 \cdot 10^{-12}$	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$
[Pt(NH ₃) ₄ (NH ₂ M)Cl] ³⁺	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$(2,0 \cdot 10^{-6})$
[Pt(NH ₃) ₄ (NH ₂ M)Br] ³⁺	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—
[Pt(NH ₃) ₅ (NH ₂ M)] ³⁺	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
[PtPy(NH ₃) ₃ (NH ₂ M)Cl] ³⁺	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
[PtPy ₂ (NH ₃) ₂ (NH ₂ M)Cl] ³⁺	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
[PtPy ₄ (NH ₂ M)Cl] ³⁺	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

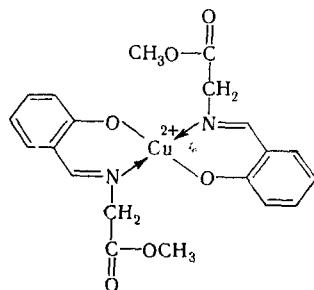
* Значения констант кислотной диссоциации взяты из работ^{19, 20}. Константа для гексамина приводится в соответствии с уточненными данными работы²¹.

Из табл. 1 видно, что серебряные производные гораздо прочнее, чем таллиевые. Это находится в согласии с прочностью аммиачных комплексных соединений серебра и таллия. Константа нестойкости AgNH₃⁺ = $6,3 \cdot 10^{-4}$, а константа TlNH₃⁺ = 8,3.

Вероятно, факторы, определяющие кислотные свойства аминатов, сохраняют свое значение и в случае диссоциации соответствующих серебряных солей. Одним из основных факторов, влияющих на кислотные свойства внутрисферных лигандов, являются заряд центрального иона и заряд комплексного иона. Из дальнейшего будет видно, что оба эти фактора имеют весьма существенное значение для реакционной способности координированных лигандов.

III. ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В РЕЗУЛЬТАТЕ СМЕЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЛИГАНДА К ЦЕНТРАЛЬНОМУ АТОМУ

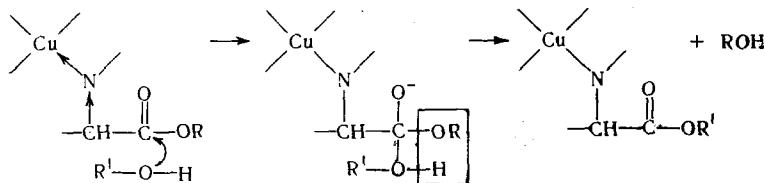
Пфейффер с сотр.²² осуществили переэтерификацию эфирной части шиффова основания аминокислоты, координированного с ионом двухвалентной меди. Изученные реакции переэтерификации внутри комплекса происходили с гораздо большей скоростью, чем в случае свободных



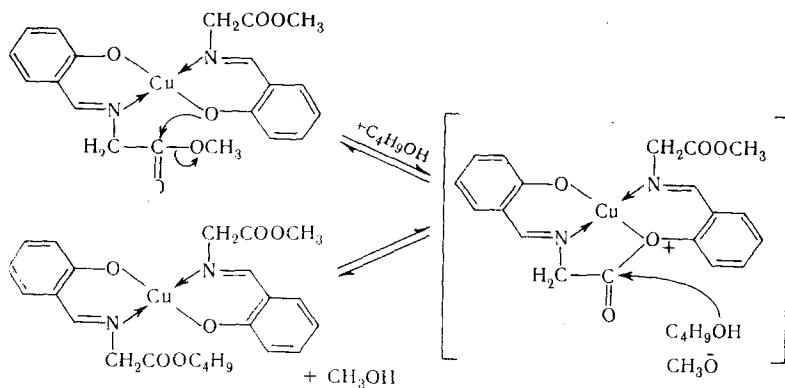
эфиров. Например, в комплексе, растворенном в бутиловом спирте, в течение 10 минут происходит замена метоксигруппы на бутоxигруппу.

Значительно позже Вертер и Фрост²³ продолжили исследование Пфейффера с этим и подобными соединениями. Наряду с большим числом реакций переэтерификации внутри комплексов Вертеру и Фросту удалось осуществить амидирование координированных оснований Шиффа, в частности им удалось заменить метоксигруппу CH_3O на бутиламинную группу $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$.

Существуют два взгляда на механизм этих реакций. Мартел и Кельвин²⁴ объясняют такое большое ускорение переэтерификации смещением электронов от карбонильного углерода по направлению к атому меди под влиянием донорно-акцепторной связи лиганда с центральным атомом. Такое смещение должно облегчать взаимодействие электронодонорного атома кислорода молекулы растворителя с углеродом карбонильной группы. Схематично механизм этой реакции может быть изображен следующим образом:



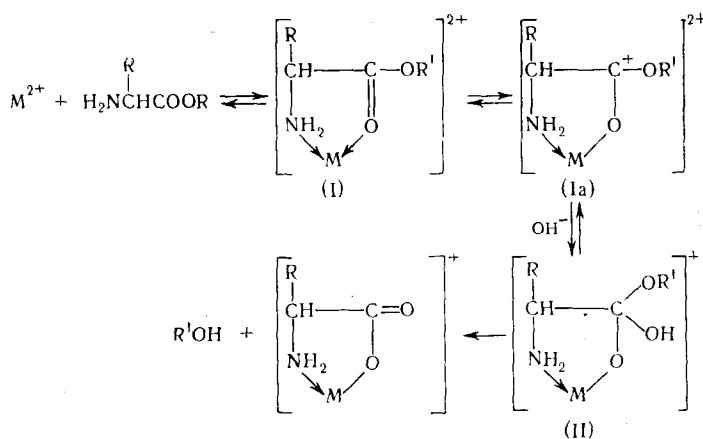
Механизм реакции, предложенный Вертером и Фростом²³, предполагает взаимное влияние лигандов в комплексе



При этом карбонил сложноэфирной группы атакуется атомом кислорода альдегидной части другого лиганда с образованием промежуточной структуры типа лактона. Эта реакция должна быть обратимой, однако при большой действующей массе спирта-растворителя она преимущественно идет в одном направлении.

Кролль²⁵ изучал катализитическое действие двухвалентных ионов тяжелых металлов на гидролиз эфиров аминокислот. В отсутствие ионов металлов скорость изученных реакций крайне мала. Ионы металлов значительно ускоряют эти реакции. По мнению Кролля, катализитическое

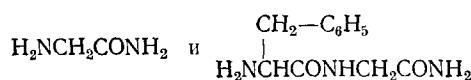
ускорение гидролиза эфиров аминокислот схематично объясняется следующим образом:



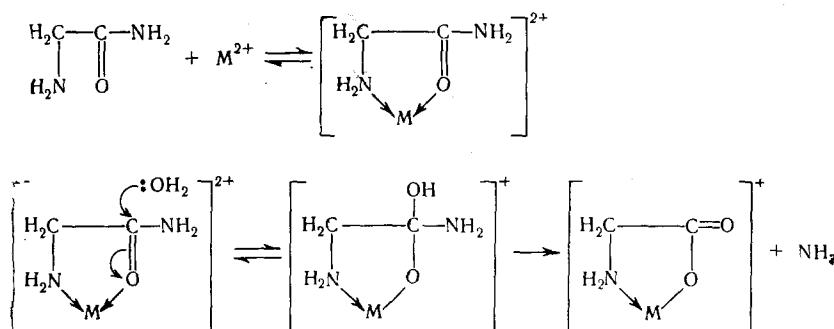
Предложенный механизм основан на том принципе, что лиганд в координированном состоянии (I) и (Ia) проявляет большее сродство к гидроксильному иону, чем свободный эфир. Иными словами, в результате координации увеличивается электрофильность реакционного центра. Промежуточный неустойчивый комплекс (II) распадается на спирт и комплекс аминокислоты, при диссоциации которого замыкается цикл каталитических реакций. Для ряда двухвалентных катионов Кроль установил соответствие между тенденцией к комплексообразованию и каталитическим эффектом этих ионов.

Катализическое влияние Cu^{II} на гидролиз и изотопный обмен кислорода в эфирах аминокислот исследовали также Бендер и Тарнквист²⁶.

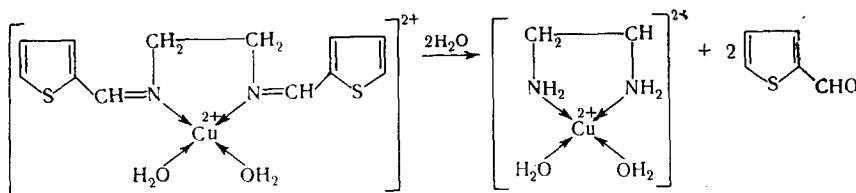
Меривезер и Вестхаймер²⁷ изучали катализическое влияние ионов двухвалентной меди, никеля и кобальта на реакции гидролиза амидов



Взгляды авторов работ^{26, 27} на механизм катализа этих реакций в сущности совпадают с механизмом, выдвинутым Кроллем²⁵. Катализ гидролиза амида аминоуксусной кислоты можно представить следующим образом:



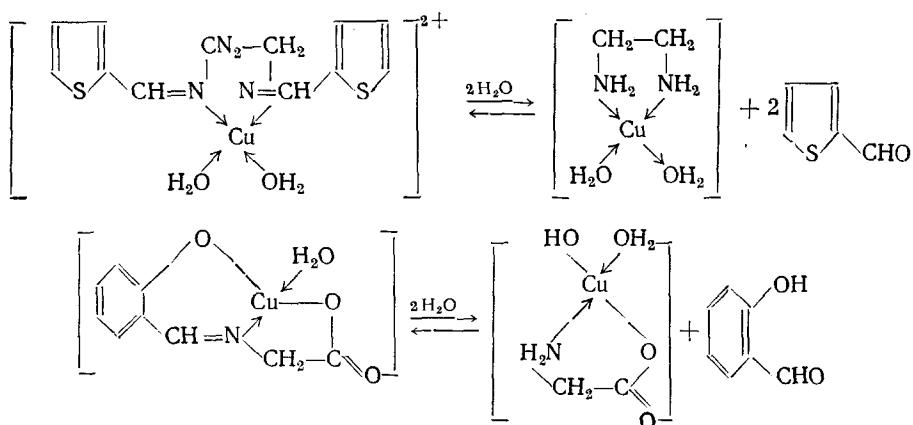
Байлар и Эйхгорн²⁸ установили катализическое действие ионов меди на гидролиз основания Шиффа из 2-тиофенальдегида и этилендиамина:



В подобных же условиях, но в отсутствие Cu^{II}, гидролиз этого основания Шиффа происходит очень медленно.

Причиной каталитического влияния меди Байлар (так же как и Кроль), считает увеличение электрофильного характера ненасыщенного углеродного атома в результате образования донорно-акцепторной связи. Это облегчает атаку реакционного центра молекулой воды.

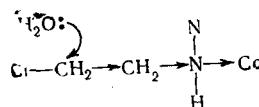
Эйхгорн²⁹ изучал влияние комплексообразования на устойчивость по отношению к гидролизу *бис*-тиофенальдегида и салицилальглицина. Он установил, что медь облегчает гидролиз первого и затрудняет гидролиз второго. В результате гидролиза медного комплекса с *бис*-тиофенальдегидом получается этилендиаминовый комплекс. И начальный, и конечный комплексы содержат по одному циклу, причем фактором, определяющим относительную устойчивость этих комплексов, является электронное распределение.



В результате гидролиза комплекса с основанием Шиффа из салицилового альдегида и глицина комплекс из бициклического должен превратиться в моноциклический. Вероятно, различие стабильности бициклического и моноциклического комплексов сильнее влияет на реакционную способность исходного соединения, чем изменение поляризации атома азота. Таким образом, этот пример указывает на необходимость учета еще одного фактора — *устойчивости исходных комплексных соединений и продуктов реакции*.

В работе³⁰ изучали влияние координации на гидролиз галогеналкиламинов. Установлено, что по сравнению со свободным β-хлорэтиламином этот лиганд в комплексном ионе [Coep₂ (Cl—CH₂—CH₂—NH₂)H₂O]³⁺ гидролизуется в 50 раз быстрее. Смещение электронной пары атома азота

к кобальту в результате образования донорно-акцепторной связи действует подобно индуктивному эффекту.



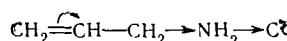
В работе³¹ изучено влияние координации ненасыщенных алифатических аминов на реакцию присоединения к ним галогенводородов. Показано, что аллиламин в комплексе *cis*-[Coen₂ (NH₂CH₂CH=CH₂)Cl]Cl₂ дает смесь γ - и β -изомеров. Относительные количества изомеров, получающиеся в случае свободного и координированного аллиламина, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Влияние координации на порядок присоединения галогеноводородов к аллиламину

Соединение	Галогеново-дород	Относительное содержание	
		β -изомера, %	γ -изомера, %
CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂	HCl	55	45
[CH ₂ =CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₃]Cl	HCl	17	83
<i>cis</i> -[Coen ₂ (CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂)Cl]Cl ₂	HCl	42	58
<i>cis</i> -[Coen ₂ (CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂)Br]Br ₂	HBr	38	62

Таким образом, смещение электронов к кобальту направляет реакцию присоединения по пути, не соответствующему правилу Марковникова.

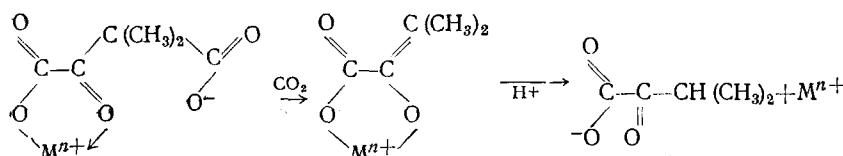


Однако эффект координации с атомом кобальта гораздо слабее эффекта, который вызывается присоединением протона к аминогруппе.

Опубликовано большое число работ, посвященных каталитическому разложению кетокислот под действием как энзимов, так и ионов различных металлов. Катализ декарбоксилирования ионами металлов обнаружен в случае ди- и трикарбоновых кетокислот. Декарбоксилирование монокарбоновых кетокислот или нитроуксусной кислоты не ускоряется ионами металлов, а иногда даже замедляется^{32, 33}.

В работах^{34, 35} изучали разложение α, α -диметилщавелевоуксусной кислоты, а в работах^{32, 36-42} — разложение щавелевоуксусной кислоты; каталитическое декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты исследовано в работе⁴³, а щавелевоянтарной кислоты — в работе³⁷.

Механизм декарбоксилирования этих кислот, вероятно, один и тот же. Многие авторы придерживаются того мнения, что в процессе декарбоксилирования промежуточно образуется хелатный комплекс. Впервые это было показано в работах^{37, 34, 35}. Механизм декарбоксилирования был предложен Штейнбергом и Вестхаймером³⁵. Они считают, что образование координационных связей дикарбоновой кислоты с ионом металла вызывает оттягивание электронов от некоординированной карбоксильной группы. Это и является причиной облегчения декарбоксилирования:

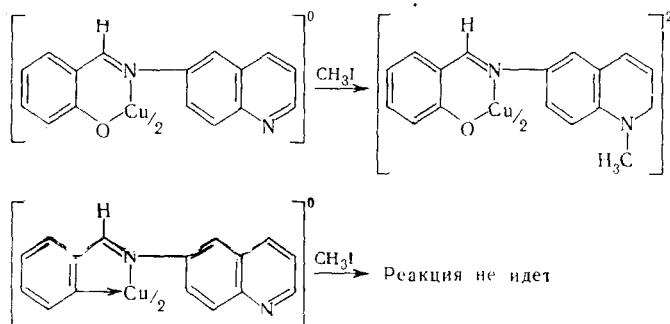


В случае кетокислот, которые способны образовывать енольную форму, предполагается первоначальное образование енольного хелата.

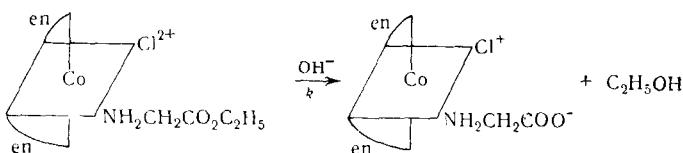
Педерсен^{33, 38} также считает, что причиной спонтанного разложения нитроуксусной кислоты является смещение электронов от карбоксильной группы к нитрогруппе. Рассмотренный выше механизм катализа объясняет замедление декарбоксилирования монокарбоновых кислот (или отсутствие катализа) под действием ионов металлов. В этом случае при соединение металла, наоборот, способствует смещению электронов по направлению к карбоксильной группе.

IV. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА КОМПЛЕКСНОГО ИОНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КООРДИНИРОВАННОГО ЛИГАНДА

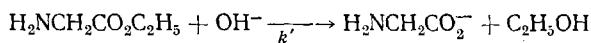
Ярким примером влияния заряда комплексного иона на реакционную способность лиганда могут служить реакции алкилирования атома азота в хинолиновой группировке. Так, было показано⁴⁴, что алкилирование этой группы иодистым метилом в нейтральном комплексе происходит сравнительно быстро, а в комплексе катионного типа практически не происходит.



Хей с сотр. показал^{45, 46}, что в комплексном ионе Co^{III} катионного типа этиловый эфир глицина гидролизуется с константой скорости $k = 3,5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$:



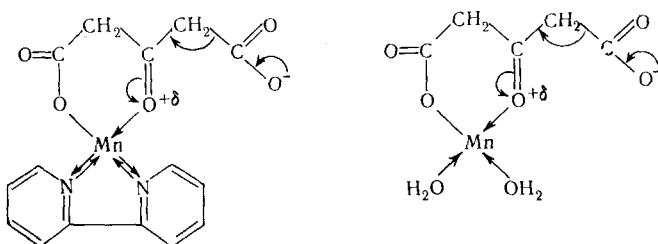
В тех же самых условиях константа скорости гидролиза свободного эфира составляет $k' = 38 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$:



Таким образом, введение эфира в комплексный ион Co^{III} , несущий заряд +2, ускоряет реакцию примерно в 100 раз. Этот эффект может быть объяснен электростатическим взаимодействием: положительный заряд комплекса облегчает атаку гидроксильного иона.

V. ВЛИЯНИЕ π -ДАТИВНОЙ СВЯЗИ ОДНОГО ЛИГАНДА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ АТОМОМ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДРУГОГО ЛИГАНДА В ТОМ ЖЕ САМОМ КОМПЛЕКСЕ

В работах^{43, 47} было установлено, что σ -фенантролиновые комплексы Mn^{II} характеризуются гораздо более высокой катализической активностью при декарбоксилировании дикарбоновых кислот, чем гидратированный ион марганца. Аналогичное явление обнаружили Хей и Леонг⁴⁸. Они показали, что декарбоксилирование ацетондикарбоновой кислоты в 2,2'-дипиридильном комплексе Mn^{II} примерно в 10 раз быстрее, чем в соответствующем аквакомплексе.

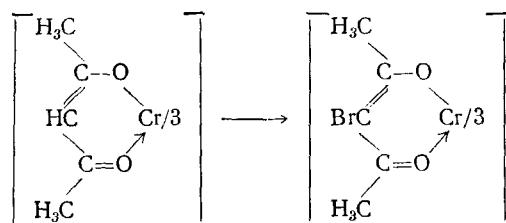


Авторы этих работ считают, что увеличение скорости реакции связано с образованием π -дативной связи марганца с σ -фенантролином или 2,2'-дипиридилом. Образование π -дативной связи должно увеличивать положительный эффективный заряд центрального иона и, следовательно, способствовать декарбоксилированию.

VI. СТАБИЛИЗАЦИЯ ОДНОЙ ИЗ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ ЛИГАНДА В РЕЗУЛЬТАТЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

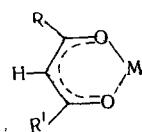
Гринберг, Ицкович и Троицкая⁴⁹ изучали омыление диметилfosфористой кислоты, свободной и входящей в комплекс двухвалентной платины. Они пришли к выводу, что в диметилfosфористой кислоте, координированной с Pt^{II} , атом фосфора находится в трехвалентном состоянии, а в свободной кислоте — в пятивалентном. Следствием этого является гораздо большая кислотность координированной кислоты по сравнению со свободной.

β -Дикетоны служат классическим примером кето-енольной таутомерии. Их енольная форма обладает большой склонностью к комплексообразованию. По-видимому, первой работой по изучению реакционной способности координированных β -дикетонов (точнее, их енольных форм) является работа Рейлена⁵⁰. В этой работе установлено, что при действии брома на ацетилацетонат хрома (в спиртовом растворе) происходит замещение водорода у центрального углеродного атома на бром:

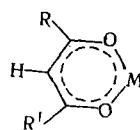


В свое время Рейлен рассматривал эту реакцию как подтверждение гипотезы Мейера о реакционной способности кето-енольных форм при таутомерном равновесии.

В последние годы комплексы металлов с β -дикетонами привлекают внимание химиков с теоретической точки зрения. Структурные данные показывают, что расстояния C—C, C—O и M—O в β -дикарбонильных хелатах эквивалентны⁵¹. На этом основании β -дикарбонильные хелаты рассматривают как резонансно-стабилизированную форму:

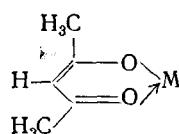


Некоторые авторы идут дальше и рассматривают β -дикарбонильные комплексные соединения металлов как псевдоароматические соединения⁵²:



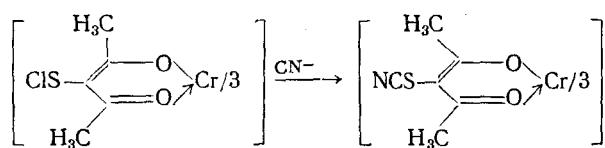
С этой точки зрения во многих работах изучаются реакции замещения водорода в псевдоароматическом кольце: галогенирование, ацетилирование, нитрование и роданирование ароматического кольца^{52–58}.

Клайбер⁵⁹ изучил действие двуххлористой серы на соединения общей формулы



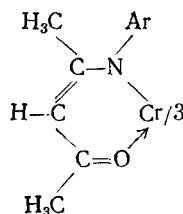
Эта реакция была изучена на примере ацетилацетонатов Al^{III}, Cr^{III}, Co^{III} и Be^{II}. В результате этого исследования было показано, что водород при центральном углеродном атоме способен замещаться на группу —SCl. Интересно, что обычными продуктами реакции двуххлористой серы с енолами, подобными ацетилацетону, являются сульфиды. Существует мнение, что сульфиды образуются через промежуточное соединение R—SCl. По мнению Клайбера, сохранение в данном случае —SCl-группы обусловлено стерической защитой этой группы примыкающими к ней метильными группами.

При действии цианидных ионов на полученный таким образом комплекс хрома происходит превращение группы —SCl в роданидную группу по схеме



То же самое соединение хрома было получено и при прямом взаимодействии ацетилацетоната хрома с роданом.

Коллман и Киттельман⁶⁰ получили большое число комплексов Cr^{III} с β -кетиминами общей формулы



Центральный атом углерода в β -кетиминах, входящих в комплексы хрома, так же как и в комплексах β -дикетонов, подвергается бромированию N-бромосукцинимидом. Однако реакции нитрования и формилирования внутрисферных β -кетиминов не происходят вследствие меньшей стабильности кетиминных комплексов по сравнению с дикетонными соединениями.

VII. СТАБИЛИЗИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ ДЕПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ ЛИГАНДА

Известно, что азосочетание производных фенола и ионов диазония легче происходит в щелочной среде вследствие большой реакционной способности соответствующих фенолятов. В кислой среде реакция азосочетания часто совершенно не происходит. Кузнецов⁶¹ приводит ряд примеров влияния комплексообразования на способность некоторых производных фенола к реакции азосочетания. Так, пирокатехин в кислых растворах почти не способен сочетаться с диазобензолсульфокислотой. В присутствии солей галлия, алюминия и особенно циркония и германия реакция азосочетания происходит даже в присутствии минеральных кислот. Кроме того, получение азосоединений, например, из пирокатехина в щелочной среде затрудняется его окислением под влиянием иона диазония, что значительно снижает выход продукта. В присутствии ионов вышеуказанных металлов окисление пирокатехина солями диазония не происходит. Влияние металлов на эту реакцию связано с образованием внутрикомплексных солей, в которых протон фенольной группы замещен ионом металла.

Аналогично пирокатехину 8-оксихинолин практически не сочетается с диазобензолсульфокислотой в минерально-кислой среде, но это сочетание происходит, если 8-оксихинолин связан в медный комплекс.

Однако комплексообразование не с любым металлом облегчает реакцию азосочетания. Взаимодействие того же 8-оксихинолина с диазобензолдисульфокислотой замедляется солями алюминия. В присутствии солей алюминия эта реакция протекает очень медленно, даже при наличии ацетата натрия. Кузнецов связывает это с различием природы связей O—Cu и O—Al. Однако, может быть, причина столь резкого различия кроется в более высоком заряде алюминиевого комплекса по сравнению с медным. Более высокий положительный заряд комплекса должен затруднять атаку координированной молекулы 8-оксихинолина диазониевым катионом.

Примером влияния иона металла на реакционную способность путем стабилизации депротонированной формы лиганда может служить реакция хлористого 4-диметиламинофенилдиазония с хромотроповой кислотой. Краситель получается с 58%-ным выходом, причем замещается положение 4 хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфо-

кислоты). При использовании кальциевого комплекса этой кислоты выход может быть увеличен до 90%⁶².

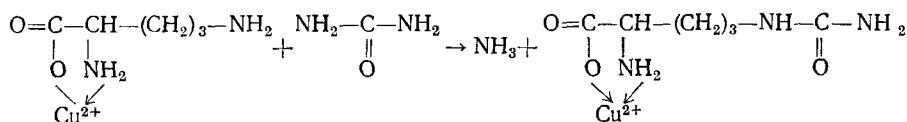
Галогенирование (хлорирование и бромирование) 8-оксихинолина в комплексах с Cr^{III}, Co^{II}, Fe^{III} и Cu^{II} дает те же продукты, что и галогенирование свободного 8-оксихинолина (например, 5,7-дихлор-8-оксихинолин). Джонс⁶³ указывает, что хлорированием свободного 8-оксихинолина не удается получить дихлор-производное с выходом выше, чем 30%. В то же время при хлорировании внутрисферного 8-оксихинолина дихлор-производное получается с выходом 80—90%. Джонс также объясняет это наличием в комплексе фенолятной формы. Кроме того, металл защищает функциональные группы от окисления.

Фернандо с сотр.⁶⁴ подчеркивает, что о влиянии комплексообразования на реакционную способность ароматических лигандов следует судить не только по продуктам реакции, но и на основании количественного сравнения скоростей реакций^{65, 66}. Количественные исследования показали⁶⁴, что скорость иодирования 8-оксихинолин-5-сульфокислоты при образовании комплексов уменьшалась. Было установлено не только влияние комплексообразователя, но стало возможным даже расположить ионы металлов по их влиянию на реакцию в определенный ряд: Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Fe²⁺>Zn²⁺>Mn²⁺.

VIII. УСТРАНЕНИЕ ХАРАКТЕРНЫХ СВОЙСТВ ЛИГАНДОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ КООРДИНАЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ОТДЕЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Известно, что амины могут терять при координации свойства, обусловленные наличием свободной электронной пары. Нитрогруппа в комплексных соединениях Pt^{IV} перестает окисляться перманганатом. Ослабляется или совсем исчезает токсичность цианидного иона. Тот факт, что комплексообразование может полностью устранять способность к реакциям некоторых функциональных групп, не изменяя существенно реакционную способность некоординированных функциональных групп, особенно если те удалены от места координации, позволяет использовать это явление в синтезах.

Например, существует мнение, что цитруллин H₂NCONH(CH₂)₃CH(NH₂)COOH входит в некоторые протеины, в составе которых он принимает участие в образовании мочевины. Куртц^{67, 68} осуществил эту реакцию в обратном направлении с помощью комплексообразования. Он подготовил медный комплекс орнитина (в результате этого была замаскирована α-аминогруппа) и провел реакцию конденсации этого комплекса с мочевиной:

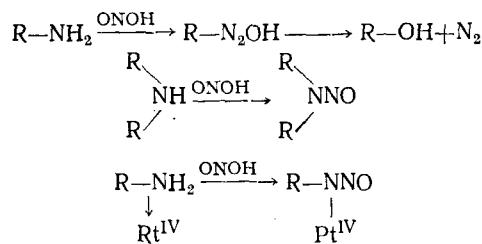


Затем медь была удалена из комплекса действием сероводорода, в результате чего был получен цитруллин. Куртц провел таким образом ряд синтезов различных аминокислот. Эффективность маскирующего действия ионов металлов в сильной степени зависит от стабильности комплекса.

IX. ПРОЯВЛЕНИЕ ЛИГАНДОМ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕЗУЛЬТАТЕ КООРДИНАЦИИ

В качестве примера проявления лигандом новых химических свойств можно указать на реакцию азосочетания *o*-фенантролина и диазосульфаниловой кислоты. *o*-Фенантролин не способен сочетаться с солями диазония, однако в составе комплекса с двухвалентным железом он энергично сочетается с солями диазония сульфаниловой кислоты и *p*-нитроанилин-*o*-сульфокислоты⁶⁹.

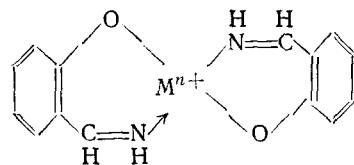
Хорошо известно, что при нитрозировании свободных первичных аминов образуются неустойчивые диазосоединения, которые разлагаются с образованием спирта и выделением азота, а вторичные амины образуют устойчивые нитрозосоединения:



Черняев и Андрианова показали⁷⁰, что координированные первичные амины в реакции нитрозирования могут проявлять свойства вторичных аминов. Например, алифатические амины в комплексе Pt^{IV} образуют устойчивые нитрозосоединения. Свойства вторичного амина они проявляют в результате того, что вместо второго алкильного радикала азот осуществляет связь с атомом платины.

X. ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КООРДИНИРОВАННЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

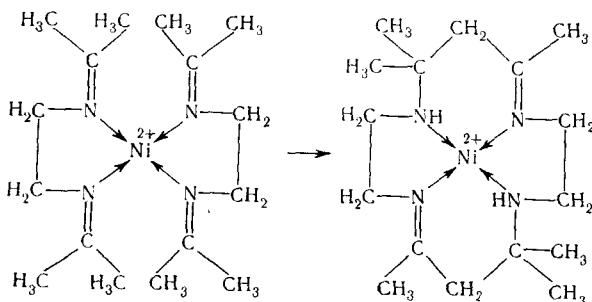
Комплексные соединения металлов с основаниями Шиффа весьма распространены. Они получаются как из готовых оснований Шиффа, так и при действии альдегидов и кетонов на аминаты металлов. Иногда комплексообразование приводит к стабилизации таких альдиминов, которые в свободном состоянии неустойчивы. Так, Пфейффер⁷¹ получил имид салицилового альдегида в составе комплексных соединений цинка, меди и никеля. Синтезированные соединения в общем виде могут быть изображены следующим образом:



В свободном состоянии имид салицилового альдегида неустойчив и не может быть получен.

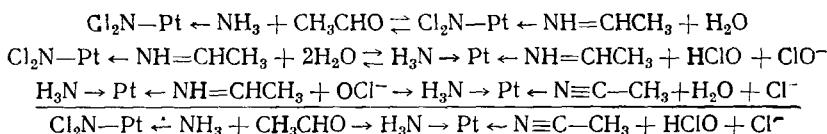
Интересный цикл исследований провели Куртис с сотр.⁷²⁻⁷⁷ для изучения взаимодействия циклических аминокомплексов никеля и меди с ацетоном и алифатическими альдегидами. Они установили, что образующиеся вначале основания Шиффа испытывают внутриструктурную аль-

дольную конденсацию с образованием макроциклического лиганда. Эта конденсация катализируется основаниями:

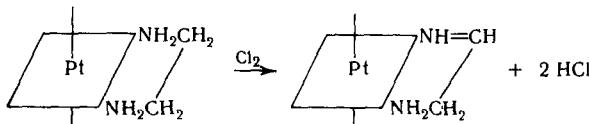


Поскольку в результате взаимодействия альдегидов с внутрисферными аминами образуется вода, то эти реакции вероятнее всего должны осуществляться в безводных средах. Аминаты платины, как правило, плохо растворяются в неводных растворителях. Однако некоторые хлораминные комплексные соединения платины растворяются в полярных органических растворителях. В частности, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ растворяется в уксусном альдегиде.

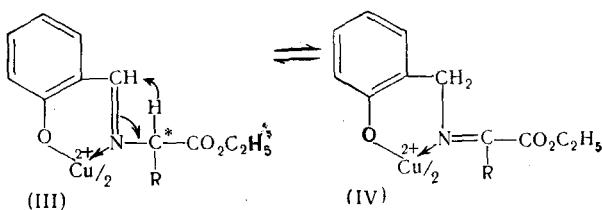
В работе⁷⁸ установлено, что внутрисферная молекула амиака в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ при взаимодействии с ацетальдегидом превращается в ацетальдимин. Однако при наличии активного хлора внутрисферный ацетальдимин превращается в ацетонитрил. Схематично реакции могут быть изображены следующим образом:



Дегидрирование внутрисферных лигандов под действием хлора наблюдалось нами ранее⁷⁹. Было установлено, что взаимодействие хлора с этилендиамином, входящим в комплекс Pt^{IV} , может приводить к образованию аминоацетальдимина:

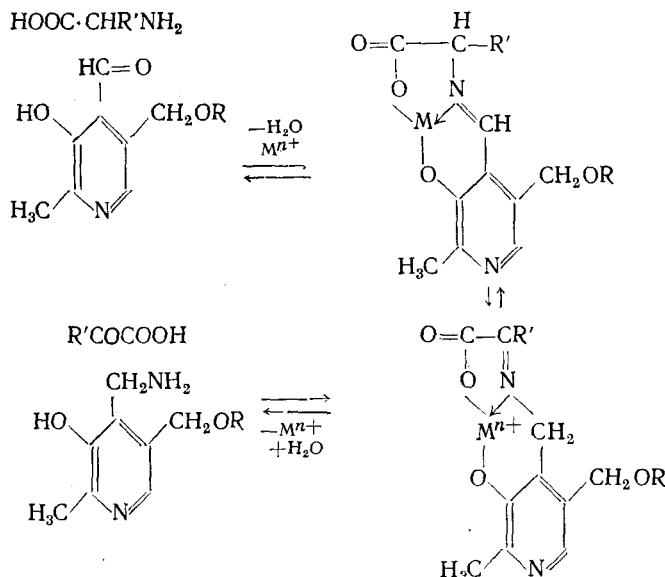


На важную роль комплексообразования в изменении реакционной способности оснований Шиффа указывает работа Пфейффера с сотр.⁸⁰. В ней показано, что если получать хелатный комплекс Cu^{II} с оптически активным основанием Шиффа, образованным из эфира аминокислоты и салицилового альдегида, то происходит быстрая рацемизация. Это можно объяснить существованием внутрикомплексного таутомерного равновесия:



Потеря асимметрии оптически активного атома углерода происходит при образовании структуры (IV). Обратное превращение комплекса (IV) в комплекс (III) должно приводить к равным количествам обоих оптически активных антиподов.

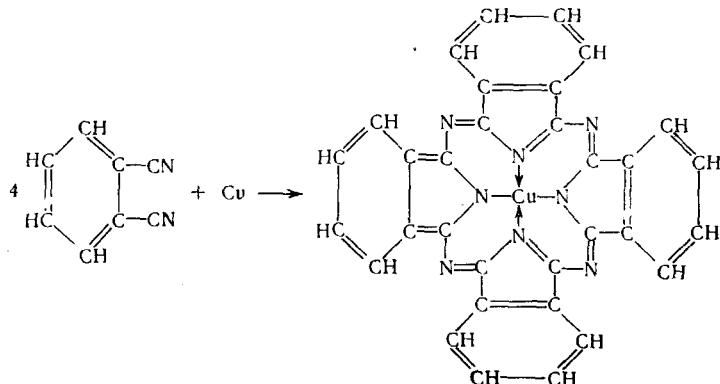
Внутрикомплексное таутомерное равновесие является основной стадией в механизме катализитического трансаминирования между пиридоксалем и аминокислотой, предложенном Снеллом⁸¹. По его мнению, при трансаминировании образуется основание Шиффа, стабилизированное координацией с ионом металла, с последующим перемещением двойной связи к углеродному атому аминокислоты:



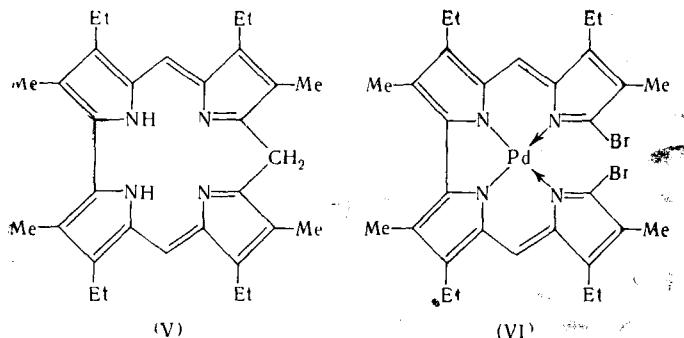
Считают, что реакции трансаминирования имеют чрезвычайно важное биологическое значение, так как они являются весьма вероятным способом, обеспечивающим связь между углеводами и белками.

XI. ИОН МЕТАЛЛА КАК МАТРИЦА, НА КОТОРОЙ ПРОИСХОДИТ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ

Синтез металлокомплексов фталоцианинов из металла и динитрила фталевой кислоты осуществляется гораздо легче, чем прямой синтез из свободных оснований³:

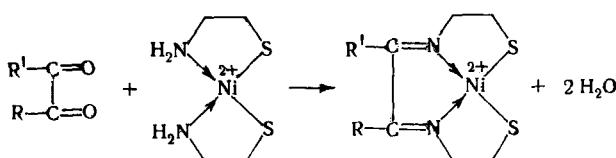


Ярким примером матричного эффекта металла комплексообразователя является синтез соединения (V). Его долго не удавалось получить, однако синтез был легко осуществлен взаимодействием формальдегида с комплексным соединением палладия (II) (структурой VI)⁸²:

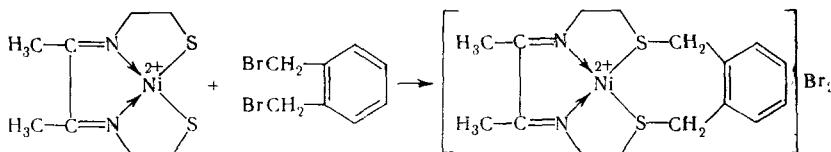


Считают, что, идя по пути замыкания цикла в комплексе (VI), вместо метиленовой группы можно поставить O, NH или S.

Реакция между β -меркаптоэтиламином и α -дикетонами в качестве главного продукта обычно дает тиазолидины и только в небольших количествах α -диимины⁸³. Буш⁸⁴ показал, что если β -меркаптоэтиламин находится в комплексе Ni^{II}, то он реагирует с α -дикетонами с образованием внутрисферного α -диимина с 70%-ным выходом:



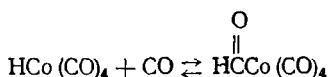
Затем Буш использовал этот комплекс как лекало для дальнейшего синтеза полициклического хелата⁸⁵. Он провел следующую реакцию:

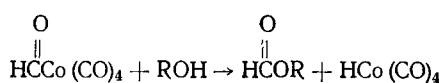


которая оказалась возможной благодаря фиксированию в *цис*-положении теперь уже атомов серы.

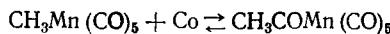
XII. РЕАКЦИЯ «ВНЕДРЕНИЯ» В СВЯЗЬ МЕТАЛЛ — ЛИГАНД

В настоящее время накоплен большой материал по реакциям «внедрения» различных молекул в связь металл — лиганд. Изучено «внедрение» окиси углерода, олефинов, производных ацетилена и др.⁸⁶. Например, взаимодействие окиси углерода и метанола с карбонилгидридами кобальта приводит к образованию эфира муравьиной кислоты. Считают⁸⁷⁻⁸⁹, что механизм реакции может быть изображен следующим образом:



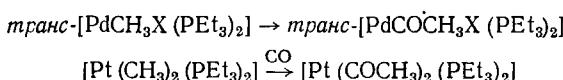


Интересное обратимое карбонилирование алкилмартанецпентакарбонила осуществили Коффилд с сотр.⁹⁰:

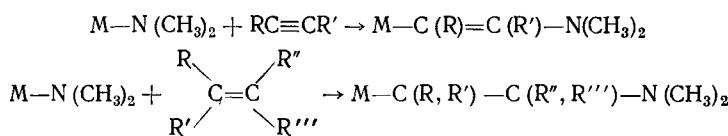


В дальнейшем было показано⁹¹, что в связь марганец — алкил «внедряется» главным образом карбонил, уже координированный около марганца, а не из внешней среды.

Буз и Чатт⁹² провели карбонилирование алкильных и арильных соединений платины и палладия. Примерами осуществленных ими реакций могут быть следующие:



Чандра и сотр.⁹³ показали, что может быть осуществлена реакция «внедрения» в связь металл — азот. Они провели ряд реакций двух типов:



Если углеводороды содержат группы, обладающие ярко выраженными свойствами оттягивать на себя электроны, то такие реакции протекают в мягких условиях.

* * *

В заключение следует сказать, что, по-видимому, кроме перечисленных, могут быть выявлены дополнительные факторы, влияющие на изменение реакционной способности лигандов. Прежде всего выявление дополнительных факторов можно сделать при анализе данных о реакционной способности ненасыщенных органических молекул, так как π-комплексы почти не обсуждались в данной статье.

В тексте уже указывалось, что изменение реакционной способности лигандов в комплексных соединениях иногда является результатом проявления нескольких факторов. По-видимому, это наиболее распространенный случай. Автору стоило немало труда подобрать примеры, которые иллюстрировали бы, по возможности в чистом виде, отдельные факторы. Поэтому отнесение реакций к тому или иному типу, конечно, не бесспорно.

С точки зрения создания теории гомогенного катализа при участии комплексных соединений металлов важное значение имеют количественные данные, характеризующие изменение реакционной способности. К сожалению, в литературе пока таких данных немного. Можно надеяться, что по мере увеличения интереса к данной проблеме соответствующие работы будут все больше принимать количественный характер. Одним из возможных путей к этому является широкое использование корреляционных уравнений типа уравнения Гамметта.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Tobe, Science prog., **49**, 475 (1961).
2. M. M. Jones, W. A. Connor, Ind. Eng. Chem., **55**, 15 (1963).
3. D. H. Busch, Record Chem. Prog., **25**, 107 (1964).
4. R. W. Hay, J. Chem. Educ., **1965**, 413.
5. J. P. Collman, Transition Metal Chemistry, London — New York. Marcel Dekker Inc., 1966, vol. 2, 1.
6. Reactions of Coordinated Ligands and Homogeneous Catalysis, Adv. in Chemistry Ser. № 37, 1963.
7. Сб. Проблемы кинетики и катализа. XIII. Комплексообразование в катализе, «Наука», 1968.
8. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1966.
9. Ю. Н. Кукушкин, Ж. неорг. химии, **2**, 2371 (1957).
10. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **4**, 2460 (1959); **5**, 1943 (1960); **6**, 1098, 1762, 2451 (1961); **7**, 769, 1795 (1962); **8**, 823 (1963).
11. Ю. Н. Кукушкин, Н. Н. Засепина, Там же, **6**, 120 (1961).
12. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **8**, 817 (1963).
13. Ю. Н. Кукушкин, Реакционная способность аминов, координированных во внутренней сфере комплексных соединений. Автореферат докт. диссерт. Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1964.
14. А. В. Баева, Э. Я. Хананова, Ж. неорг. химии, **10**, 2653 (1965).
15. Ю. Н. Кукушкин, Л. И. Зорина, Там же, **12**, 568 (1967).
16. А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, ДАН, **145**, 97 (1962).
17. Ю. Н. Кукушкин, В. А. Рабинович, Р. А. Голосеева, Ж. неорг. химии, **14**, 1863 (1969).
18. Ю. Н. Кукушкин, В. А. Рабинович, Р. А. Голосеева, Там же, **14**, 2820 (1969).
19. А. А. Гринберг, см.⁸, стр. 371.
20. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденшель, В. Ф. Будanova, Ж. неорг. химии, **13**, 1365, 3040 (1968).
21. Ю. Н. Кукушкин, В. В. Сибирская, Там же, **14**, 783 (1969).
22. P. Peiffer, W. Offerman, H. Wegner, J. prakt. Chem., **159**, 313 (1942).
23. H. S. Verter, A. E. Frost, J. Am. Chem. Soc., **82**, 85 (1960).
24. A. E. Martell, M. Calvin, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Inc. N. Y., 1952, стр. 400.
25. H. Kroll, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2036 (1952).
26. M. L. Bender, B. W. Turnquest, Там же, **79**, 1889 (1957).
27. L. Meriwether, F. H. Westheimer, Там же, **78**, 5119 (1956).
28. G. L. Eichhorn, J. C. Bailar, Там же, **75**, 2905 (1953).
29. G. L. Eichhorn, N. D. Marchand, Там же, **78**, 2688 (1956).
30. S. C. Chan, F. Leh, J. Chem. Soc., **1967**, (A) 908.
31. S. C. Chan, F. Leh, Там же, **1968**, (A) 186.
32. J. P. Speck, J. Biol. Chem., **178**, 315 (1949).
33. K. Y. Pedersen, Acta chem. scand., **3**, 676 (1949).
34. R. Steinberger, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4158 (1949).
35. R. Steinberger, F. H. Westheimer, Там же, **73**, 429 (1951).
36. H. A. Krebs, Biochim. J., **36**, 303 (1942).
37. A. Kornberg, S. Ochoa, A. H. Mehler, J. Biol. Chem., **174**, 159 (1948).
38. K. J. Pedersen, Acta chem. scand., **6**, 285 (1952).
39. E. Gelles, J. P. Clayton, Trans. Faraday Soc., **52**, 353 (1956).
40. E. Gelles, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 625 (1956).
41. E. Gelles, R. W. Hay, J. Chem. Soc., **1958**, 3673.
42. E. Gelles, A. Salama, Там же, **1958**, 3683.
43. J. E. Prue, Там же, **1952**, 2381.
44. F. P. Dwyer, D. P. Mellor, Chelating Agents and Metals Chelates, Academic Press, N. Y., 1963.
45. R. W. Hay, L. J. Porter, P. L. Morris, Austr. J. Chem., **19**, 1197 (1966).
46. R. W. Hay, M. L. Jansen, P. L. Scopp, Chem. Commun., **1967**, 621.
47. J. V. Rund, R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc., **86**, 367 (1964).
48. R. W. Hay, K. N. Leong, Chem. Commun., **1967**, 800.
49. А. А. Гринберг, Т. Б. Ицкович, А. Д. Троицкая, Ж. неорг. химии, **4**, 79 (1959).
50. H. Reihlen, R. Jelling, R. Wittig, Ber., **58**, 12 (1925).
51. R. H. Holm, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5658 (1958).
52. R. W. Kluberg, Там же, **82**, 4839 (1960).
53. J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz, C. C. Heindel, Там же, **83**, 531 (1960).
54. J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby, W. S. Trahanovsky, Chem. a. Ind., **1960**, 1213.

55. J. P. Collman, E. T. Kittleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3529 (1961).
 56. C. D. Djordjević, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4778.
 57. K. Y. Pedersen, *Acta chem. scand.*, **2**, 252 (1948).
 58. K. Y. Pedersen, *Там же*, **2**, 385 (1948).
 59. R. W. Kluiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3030 (1961).
 60. J. P. Collman, E. T. Kittleman, *Inorg. Chem.*, **1**, 499 (1962).
 61. В. И. Кузнецов, *ЖХХ*, **20**, 802 (1950).
 62. В. И. Кузнецов, *Там же*, **26**, 3657 (1956).
 63. K. D. Maguire, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2316 (1962).
 64. C. Bostic, Q. Fernando, H. Freiser, *Inorg. Chem.*, **2**, 232 (1963).
 65. J. C. Taft, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4196 (1960).
 66. R. L. Jetton, M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, **1**, 309 (1962).
 67. A. C. Kurtz, *J. Biol. Chem.*, **122**, 477 (1937—1938).
 68. A. C. Kurtz, *Там же*, **180**, 1253 (1949).
 69. В. И. Кузнецов, *ЖХХ*, **20**, 809 (1950).
 70. И. И. Черняев, О. Н. Андрианова, А. Ш. Лейтес, *Ж. неорг. химии*, **6**, 497 (1961).
 71. R. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, *J. prakt. Chem.*, **129**, 163 (1931).
 72. N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4409.
 73. M. M. Blight, N. F. Curtis, *Там же*, **1962**, 1204.
 74. N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. a. Ind.*, **42**, 1708 (1961).
 75. D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3248 (1962).
 76. N. F. Curtis, D. A. House, *Там же*, **86**, 1331 (1964).
 77. N. F. Curtis, D. A. House, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5502.
 78. Ю. Н. Кукушкин, З. В. Дрокина, Ю. С. Варшавский, Н. В. Иванникова, *Ж. неорг. химии*, **13**, 3285 (1968).
 79. Ю. Н. Кукушкин, Ю. С. Варшавский, *Там же*, **11**, 356 (1966).
 80. R. Pfeiffer, W. Offerman, H. Weegner, *J. prakt. Chem.*, **159**, 313 (1942).
 81. E. E. Snell, *Physiol. Revs.*, **33**, 509 (1953).
 82. A. W. Johnson, J. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2374.
 83. A. H. Cook, J. M. Heilborn, *The Chemistry of Penicillin*, Princeton Univ. Press, 1949, cmp. 921.
 84. D. H. Busch, M. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1762 (1962).
 85. D. H. Busch, *Record Chem. Progress*, Kresge-Hooker Sci. Lib., **25**, 107 (1969).
 86. R. F. Heck, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Advances in Chemistry series **49**, **1965**, 181.
 87. H. W. Sternberg, I. Wender, *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.*, **1959**, № 3, 35.
 88. L. Marko, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 260.
 89. L. Marko, *Proc. Chem.*, **1962**, 67.
 90. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957).
 91. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **1959**, № 13, 126.
 92. G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1966**, (A) 634.
 93. G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert, *Chem. Commun.*, **116** (1967).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета